

ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ И СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Нагорнов С.А., доктор технических наук, профессор¹

E-mail: snagornov@yandex.ru

Романцова С.В., кандидат химических наук, доцент²

E-mail: svromantsova@yandex.ru

Гладышева И.В., кандидат химических наук, доцент²

E-mail: gladysheva_irina78@mail.ru

Вервекина Н.В., кандидат химических наук, доцент²

E-mail: vervekinanv@mail.ru

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники
и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина», г. Тамбов, Россия

Аннотация. На предприятиях АПК необходимо иметь возможности для экспресс-анализа не только нефтяных топлив, но и смесевых, содержащих компоненты, синтезированные из возобновляемого сырья (биодизельное топливо, спирты). Контроль должен осуществляться при приёме топлива, а также перед использованием, т. к. при хранении жидких топлив их физико-химические характеристики ухудшаются (около 25% проб, отобранных на нефтескладах сельскохозяйственных товаропроизводителей, не соответствуют требованиям ГОСТ). Предложена экспресс-лаборатория, позволяющая проводить анализ нефтяных и смесевых топлив. Впервые предложен метод тонкослойной хроматографии для обнаружения биодизельного топлива в концентрациях от 2 % и выше.

Ключевые слова: нефтяные топлива, смесевые топлива, качество, контроль, экспресс-лаборатория.

EXPRESS QUALITY CONTROL OF PETROLEUM FUELS AND MIXED FUELS USED IN AGRICULTURE

Nagornov S.A., doctor of technical sciences, professor¹

E-mail: snagornov@yandex.ru

Romantsova S.V., candidate of chemical sciences, associate professor²

E-mail: svromantsova@yandex.ru

Gladysheva I.V., candidate of chemical sciences, associate professor²

E-mail: gladysheva_irina78@mail.ru

Vervekina N.V., candidate of chemical sciences, associate professor²

E-mail: vervekinanv@mail.ru



¹Federal State Budgetary Scientific Institution «All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture», Tambov, Russia

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tambov State University named after. G.R. Derzhavin», Tambov, Russia

Annotation. At agricultural enterprises, it is necessary to have the ability to perform the expressly analysis not only for petroleum fuels, but also for mixed fuels containing the components synthesized from renewable raw materials (biodiesel fuel, alcohols). The control must be carried out when receiving fuel, as well as before its use, because when liquid fuels are stored, their physical and chemical characteristics deteriorate (about 25% of samples taken at oil warehouses of agricultural producers do not meet GOST requirements). The article authors propose an express laboratory that allows performing the analysis of petroleum and mixed fuels. For the first time, a thin layer chromatography method has been proposed for detecting biodiesel fuel in the concentrations of 2% and higher.

Keywords: petroleum fuels, mixed fuels, quality, control, express laboratory.

Введение. Сельскохозяйственное производство можно отнести к основными потребителям дизельного топлива наравне с транспортом и промышленным производством, на их долю приходится по 20-25% всего дизтоплива, используемого на внутреннем рынке [4]. Четверть общих издержек сельскохозяйственных товаропроизводителей представляет собой затраты на дизтопливо, почти в 2 раза превышающие затраты на оплату труда с соответствующими отчислениями [4]. Также сельхозпроизводители потребляют большое количество бензина, масел и смазок. Срок бесперебойной работы техники, её долговечность, соблюдение экологических норм выхлопа зависит от качества используемых горюче-смазочных материалов [11]. А оно может заметно ухудшаться в процессе транспортировки и хранения.

Например, в Тамбовской области срок эксплуатации резервуаров на сельскохозяйственных нефтескладах составляет в среднем 30 лет; подавляющее большинство эксплуатируемых резервуаров хранения топлив (около 90%) находятся в настоящее время в аварийном состоянии [5]. По данным мониторинга ФГБНУ ВНИИТиН, проводившего обследование качества топлив в хозяйствах ряда областей ЦФО, около четверти проб, отобранных на



нефтескладах, не соответствуют требованиям ГОСТ по содержанию механических примесей (25%) и воды (35%), по плотности и вязкости (10%), по фракционному составу (13%).

Кроме того, в качестве добавок, улучшающих эксплуатационные и особенно экологические характеристики топлив, в мире всё шире применяются биодобавки, синтезируемые из возобновляемого сырья (биодизельное топливо, спирты). Так, добавление биодизельного топлива позволяет увеличить цетановое число и улучшить смазывающие свойства современных топлив глубокой очистки, а также снизить содержание нежелательных компонентов выхлопных газов. Смеси нефтяного дизтоплива и биодизельного топлива, а также бензина и спиртов относят к смесевым топливам. Автомобили на смесевом топливе совершали автопробеги в несколько тысяч километров в 2008 и 2010 годах [7].

В настоящее время в России потребности сельхозтоваропроизводителей в основном удовлетворяются нефтяными топливами. Поэтому одной из причин того, что финансовое положение сельхозпредприятий ухудшается, становится увеличение цен на ГСМ в разгар полевых работ. Сфере АПК, вероятно, следует прежде всего задуматься не только о возможностях использования смесевого топлива, но и производства сырья для него.

Поэтому весьма актуальным является изучение влияния качества не только нефтяных, но и смесевых топлив на состояние двигателя внутреннего сгорания, и следовательно на надёжность и долговечность техники, а также разработка методов анализа смесевых топлив.

Методика исследования. Определение содержания воды и механических примесей в нефтяном, биодизельном и смесевом топливе проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.



Синтез образцов биодизельного топлива проводили по реакции переэтерификации с метанолом.

Хроматографический анализ смесового топлива проводили на пластинах Sorbfil ПТСХ АФ-А; пятна идентифицировали в парах йода и характеризовали величиной коэффициента подвижности R_f (отношение расстояния от линии старта до середины пятна к расстоянию от линии старта до линии финиша).

Результаты исследования. Наличие в топливе воды способствует ухудшению его прокачиваемости и фильтруемости, нарушению нормального процесса сгорания, увеличению коррозионной агрессивности, а значит, быстрее будут разрушаться детали двигателя, стенки резервуаров и топливных баков. Биодизельное топливо и спирты, входящие в состав смесовых топлив, относятся к кислородсодержащим соединениям, более полярным, чем углеводороды нефтяных топлив, поэтому смесовые топлива обладают большей гидрофильностью. Как показали наши исследования, даже после непосредственного контакта в течение 6 месяцев, растворённая вода в нефтяном дизельном топливе практически отсутствует. При испытаниях в тех же условиях биодизельное топливо поглощает 0,25%, а смесовое – 0,28% воды.

Вода попадает в топливо при нарушении правил его транспортировки, технологии хранения (при большой изношенности резервуаров, неисправностях люков, запорной арматуры и т.д.). Поэтому контроль содержания воды в топливе необходим не только при его приёмке, но и обязателен в ходе хранения и непосредственно перед использованием.

Нарушение подачи топлива в двигатель, износ деталей насосов, забивание фильтров могут вызывать механические примеси, к которым относятся частицы пыли, а также оксидов железа и кремния (ржавчина и песок). Они попадают в топливо в процессе транспортировки и хранения.

Особенно важны размеры частиц мехпримесей. Если для бензина он не должен быть больше 15-25 мкм, то для дизельных топлив предельный размер



намного меньше – 3 мкм, т.к. в дизельном двигателе радиальный зазор плунжерной пары составляет 1,5-2,5 мкм. Проведённый мониторинг качества топлива в хозяйствах сферы АПК по Тамбовской и Пензенской областям показал, что содержание абразивных частиц опасного размера часто превышает 0,005% – нормируемую по ГОСТ допустимую величину примесей для жидкостей 13 класса чистоты (таблица 1).

Один из процессов при хранении, который приводит к образованию механических примесей, – процесс коррозии, протекающий при хранении топлив в металлических резервуарах. Образующиеся при этом катионы металлов могут инициировать процессы окисления компонентов топлив, увеличивая такую характеристику топлива, как содержание фактических смол.

Увеличивать коррозионную агрессивность топлив могут компоненты смесевых топлив – спирты, которые входят в состав смесевых бензинов, а также спирты и карбоновые кислоты, которые могут образовываться при гидролизе компонентов биодизельного топлива. Поэтому для хранения смесевых топлив более предпочтительными являются пластиковые резервуары.

Таблица 1 – Содержание механических примесей в образцах дизтоплива

Наименование хозяйства	Средний диаметр частиц, мкм	Содержание мехпримесей, %
СХПК «Родина» Сампурский район	5	0,039
	15-10	0,86
Учебно-опытное хозяйство им. М.И. Калинина, Мичуринский район	5	0,064
	15-70	0,55
СХПК «Новосельцево» Тамбовский район	5	0,01
	15-40	0,037
СХПК «Первомайский» Ржаксинский район	5	0,004
	15-100	0,49
СХПК «Петровский» Башмаковский район	5	0,04
	15-70	0,48
Нефтебаза НК «Юкос», г. Тамбов	5	0,057
	15-70	0,41



Увеличение содержания фактических смол также отрицательно влияет на качество хранящихся топлив, ведь это приводит к интенсификации нагарообразования на деталях двигателя, работающего на таком топливе. Это влечёт за собой снижение срока службы двигателя из-за ускоренного износа его деталей и увеличение расхода топлива.

Ухудшение процесса распыления и испарения топлива и связанное с этим снижение экономичности работы двигателя может быть следствием увеличения плотности и вязкости топлива. Они могут увеличиться из-за процессов окисления и полимеризации при хранении, а также в результате добавления биодизельного топлива к нефтяному при создании смесевых топлив.

Плотность биодизельного топлива выше, чем у нефтяного дизельного топлива. Она зависит от того, какое масло было взято в качестве исходного сырья и может варьироваться в пределах 860-900 кг/м³. Так, для биодизельного топлива, синтезированного из подсолнечного масла и масла редьки, плотность составляет 879 и 877 кг/м³ соответственно, биодизельное топливо из рапсового и кукурузного масла характеризуется более высокой плотностью – 883 и 881 кг/м³. Ещё выше плотность у биодизельного топлива, синтезированного из льняного масла, – 888 кг/м³.

Более тяжёлый фракционный состав биодизельного топлива также увеличивает риск нагарообразования, но делает этот вид топлива более безопасным при хранении из-за высокой температуры вспышки.

Изменения физико-химических параметров топлив в процессе хранения влекут за собой изменения эксплуатационных характеристик, что может привести к выходу двигателя из строя. Например, заправка грузового автомобиля Freightliner LD-120 дешёвым загрязнённым топливом позволила водителю «сэкономить» 3 000 рублей, но дальнейшее восстановление и замена деталей топливной аппаратуры обошлось в 80 000 рублей [1].



Таким образом, для обеспечения надежной эксплуатации сельскохозяйственных тракторов и автомобилей недостаточно иметь паспорт качества, выданный производителем, необходим контроль качества топлива при его приёме и непосредственно перед использованием.

Однако подавляющее большинство хозяйств не располагают своими лабораториями для определения характеристик закупаемого или хранимого топлива. Число независимых лабораторий невелико, и стоимость их услуг достаточно высока, поэтому руководители хозяйств обращаются за независимой экспертизой только тогда, когда техника массово выходит из строя, теряя много времени и терпя убытки.

Одной из составляющих системы контроля качества нефтепродуктов должно стать наличие лабораторий экспресс-контроля непосредственно в самих хозяйствах. Такие портативные лаборатории, анализирующие качество топлив, масел и смазок, разрабатываются достаточно давно [2, 3, 6, 8, 9]. Например, ГОСНИТИ предлагает комплект средств контроля качества топливно-смазочных материалов КИ-28105, который позволяет определить плотность и вязкость топлив, моторных и трансмиссионных масел, содержание воды и загрязнений, октановое число бензина [3].

ООО «Шатокс» предлагает лабораторные комплекты 2М6 и 2М7, с помощью которых можно определить ещё большее число показателей: цетановое число, наличие водорастворимых кислот и щелочей, содержание антидетонационных присадок, железа и свинца в бензинах и керосина в дизельном топливе, марку моторных масел, цвет топлив, содержание фактических смол и др. (всего около 30 показателей).

Комплектная лаборатория типа ЛАН позволяет производить отбор проб и определять не только физико-химические параметры топлив (плотность, цвет, прозрачность, наличие примесей и воды), но и уровень подтоварной воды [9].



Для определения основных показателей качества бензинов, дизельных топлив и масел может быть использована мобильная лаборатория КИ-28099. Её достоинством является возможность определения октанового числа бензинов и их низкотемпературных характеристик [3].

Вместе с тем стоимость большинства таких комплектов для сельскохозяйственных потребителей довольно высока (75-90 тысяч рублей), эксплуатация отдельных приборов в их составе требует специальной подготовки оператора. Так называемые «универсальные» датчики качества топлив и масел не всегда точны, и на основании их показаний сложно сделать вывод о возможности использования нефтепродукта по назначению [6].

Кроме того, практически отсутствуют портативные лаборатории для определения качества современных смесевых топлив, в состав которых входят не только нефтяные углеводороды, но и спирты или биодизельное топливо.

Нами предлагается экспресс-лаборатория для анализа нефтяных и смесевых топлив, которая разработана ФГБНУ ВНИИТиН. Её можно использовать как для входного контроля светлых нефтепродуктов, так и для контроля изменения их параметров в ходе хранения (рисунок 1).



Рисунок 1 – Общий вид экспресс-лаборатории



Лабораторию легко можно развернуть не только в помещении, но и в палатке, под навесом или в другом укрытии, защищенном от ветра и атмосферных осадков.

В комплекте присутствует простое оборудование, для работы с ним не требуется никаких специальных умений и навыков. С помощью реактивов и оборудования экспресс-лаборатории можно определить ряд характеристик бензина и дизельного топлива, например, плотность и вязкость топлив, а также можно быстро установить наличие коррозионно-агрессивных соединений, воды, мехпримесей, водорастворимых кислот и щелочей, фактических смол, непредельных углеводородов. Разработаны также методы для установления присутствия биодизельного топлива и спиртов в смесевых топливах.

Для определения плотности жидких топлив переносной комплект снабжен набором ареометров. Определение вязкости дизельного топлива проводится с использованием вискозиметра типа ВПЖ-4, в котором жидкость проходит через капилляр диаметром 0,62 мм. В случае определения плотности и вязкости при температуре, отличной от 20°C, в инструкции имеются переводные таблицы для пересчета.

Определение механических примесей в топливе проводится визуально по наличию темного пятна на фильтровальной бумаге после фильтрования.

Для обнаружения воды, водорастворимых кислот и щелочей используются специальные реактивы, меняющие свой цвет. Ещё один реактив позволяет обнаружить в топливе сероводород, который делает топливо коррозионно-агрессивным.

Количество фактических смол определяют сжиганием смеси исследуемого топлива и бензина-растворителя на сферическом стекле. После сгорания остаются желтые или коричневые кольца. По их диаметру находят содержание смолистых соединений в топливе.



Содержание непредельных углеводов устанавливается по изменению цвета реагента-окислителя после перемешивания его раствора с пробой топлива.

Содержание непредельных соединений будет особенно велико в смесевом дизельном топливе, т. к. биодизельное топливо содержит в составе своих молекул сложные эфиры высших, в основном, непредельных кислот.

Наличие этанола в смеси с бензином определяется по йодоформной реакции, в результате которой образуется характерный желтый осадок. Эта реакция очень чувствительна, позволяет определить присутствие спирта при концентрациях от 0,05% и выше.

Наличие метанола в биодизельном топливе можно определить по температуре вспышки.

Для определения наличия в смесевом топливе молекул биодизельного топлива можно использовать несколько способов. Можно провести реакцию гидролиза, при этом сложные эфиры распадутся на метанол и карбоновые кислоты, последние можно обнаружить по изменению окраски индикатора.

Последние исследования, проведённые совместно сотрудниками ВНИИТиН и ТГУ им. Г. Р. Державина, позволили предложить ещё один экспресс-метод определения биодизельного топлива с помощью тонкослойной хроматографии. Метод не требует проведения реакции гидролиза.

Метод был опробован на нескольких образцах биодизельного топлива. Образцы были синтезированы из таких традиционных масличных культур, как подсолнечник и рапс, а также были использованы масла кукурузы, рыжика и льна, чтобы получить образцы с различными физико-химическими характеристиками (таблица 2).

Для подбора элюента использовались органические соединения, относящиеся к различным классам и обладающие различной полярностью: октан, петролейный эфир, бензол, толуол, хлороформ, ацетон, а также этиловый, пропиловый, бутиловый, изобутиловый, изоамиловый спирты.



Таблица 2 – Физико-химические показатели образцов биодизельного топлива

Наименование показателя	Биодизельное топливо, синтезированное из масла				
	рапса	редьки	рыжика	подсолнечника	льна
Плотность при 15°C, кг/м ³	882	878	883	883	877
Вязкость кинематическая, 40 °C, мм ² /с	5,00	4,94	5,18	5,08	4,44
Температура помутнения, °C	0	+3	+2	-1	-3
Температура застывания, °C	-8	-12	-11	-8	-9
Температура вспышки, °C	161	121	158	140	153
Кислотное число, мг КОН / см ³	0,44	0,49	0,3	0,42	0,46

Анализ хроматограмм позволил отказаться от использования полярных растворителей (спирты, кетоны) в качестве элюентов, т. к. они не позволяют разделить нефтяное и биодизельное топлива. Наилучшее разделение достигается при использовании в качестве элюента толуола. Значения коэффициента подвижности R_f для основного пятна нефтяного топлива при этом составляет 0,86, для биодизельного топлива, синтезированного из различных сортов растительного масла, он находится в пределах 0,59-0,63. Минимальная определяемая этим методом концентрация биодизельного топлива составляет 2% (об.).

Таким образом, использование экспресс-лаборатории позволяет быстро определить основные показатели качества товарных нефтяных топлив и установить наличие в них компонентов другой химической природы.

Выводы. Широкое распространение системы контроля качества нефтепродуктов на предприятиях АПК позволит вовремя определять качество поставляемых светлых нефтепродуктов и решать вопрос о целесообразности их приобретения и целесообразности длительного хранения, а также контролировать качество топлив в ходе хранения и непосредственно перед заправкой. Если при хранении качество заметно снизилось, можно



своевременно предпринять меры для его восстановления [10] и не допустить массового выхода техники из строя, особенно в период сезонных работ.

Список источников

1. Берштейн А. И., Чередник А. Г. Проблемы технической эксплуатации топливной аппаратуры дизельных двигателей автомобилей // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 8 (часть 3). С. 429–432.
2. Экспресс-контроль качества моторных масел при эксплуатации сельскохозяйственной техники / В. П. Коваленко, Е. А. Улюкина, А. С. Новик [и др.] // Известия Международной академии аграрного образования. 2013. Т. 4. № 16. С. 140–143.
3. Колчин А. В. Оперативная проверка качества и сортности топлива и масла // Тракторы и сельскохозяйственные машины. 2004. № 4. С. 37–41.
4. Кормаков Л. Ф., Усов Д. С. Условия ценообразования на рынке дизельного топлива: адаптация к потребностям сельхозпроизводства // Экономика, труд, управление в сельском хозяйстве. 2016. № 4. С. 31–34.
5. Корнев А. Ю., Нагорнов С. А., Алибаев Б. Т. Связь качества моторного топлива с современным состоянием нефтескладов // Наука в центральной России. 2016. № 4 (22). С. 26–35.
6. Испытания трибодатчика для контроля уровня деградации масла / А. Ю. Корнев, В. В. Остриков, В. С. Вязинкин, И. Н. Шихалев // Наука в центральной России. 2013. № 4. С. 14–18.
7. Образцов П. Станет ли биотопливо основой будущей энергетики? // Российская газета. Спецвыпуск № 7005 (137). URL: <https://rg.ru/2016/06/24/issledovanie-smozhet-li-biotoplivo-zamenit-benzin-dlia-avtomobilej.html>. (дата обращения: 13.11.2023).



8. Остриков В. В., Белогорский В. В., Корнев А. Ю. Использование смазочных материалов в АПК и контроль их качества // Техника в сельском хозяйстве. 2007. № 6. С. 40–43.
9. Портативные комплекты-лаборатории для контроля нефтепродуктов. URL: http://granat-e.ru/lab_lan.html (дата обращения: 01.08.2018).
10. Романцова С. В. Снижение потерь и восстановление качества моторных топлив в АПК // Сельскохозяйственные машины и технологии. 2015. № 2. С. 36–40.
11. Сандан Н. Т., Саая К. С., Монгуш Э. С. Влияние горючего и смазочных материалов на эксплуатацию наземных транспортно-технологических машин // Вестник Тувинского государственного университета. Технические и физико-математические науки. 2021. № 1 (74). С. 32–42.

